

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114834
(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl. C08G 59/04
C07D301/28
C07D303/28
C07D303/30

(21)Application number : 2000-305005 (71)Applicant : JAPAN U-PICA CO LTD
TAIYO INK MFG LTD
(22)Date of filing : 04.10.2000 (72)Inventor : ASAKURA TAKAYUKI
MAEDA YASUHIRO
TAKAYANAGI TAKASHI
MORINO HIROMITSU

(54) METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an epoxy compound capable of facilitating the separation and purification during the washing with water and excellent in volume efficiency of a reactional vessel by which an increase in molecular weight and the formation of a chlorine compound containing hydrolyzable chlorine as a by-product are suppressed and the amount of the residual reactional solvent in a product is small when an epoxy compound having an alcoholic hydroxy group is reacted with an epihalohydrin to carry out glycidyl etherification.

SOLUTION: This method for producing the aromatic epoxy compound is characterized by reacting the alcoholic hydroxy group of an aromatic epoxy compound having at least one glycidyl ether group and at least one alcoholic hydroxy group in one molecule with the epihalohydrin in the presence of a quaternary basic salt compound and/or a crown ether compound and an alkali metal hydroxide. The method is a method for producing the epoxy compound without substantially using a generally used reactional solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114834

(P2002-114834A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl.
C 08 G 59/04
C 07 D 301/28
303/28
303/30

識別記号

F I
C 08 G 59/04
C 07 D 301/28
303/28
303/30

ラーマコード (参考)
4 C 0 4 8
4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-305005(P2000-305005)

(22) 出願日 平成12年10月4日 (2000.10.4)

(71) 出願人 000230364
日本ユビカ株式会社
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(71) 出願人 591021305
太陽インキ製造株式会社
東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(72) 発明者 朝倉 崇之
神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日
本ユビカ株式会社技術研究所内
(74) 代理人 100077573
弁理士 細井 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アルコール性水酸基を有するエポキシ化合物とエピハロヒドリンとを反応させてグリシジルエーテル化するに際して、高分子量化や加水分解性塩素を含む塩素化合物の副生を抑制し、反応溶媒の製品中の残存が少なく、水洗時の分離精製が容易であり、反応釜の容積効率に優れたエポキシ化合物の製造を提供する。

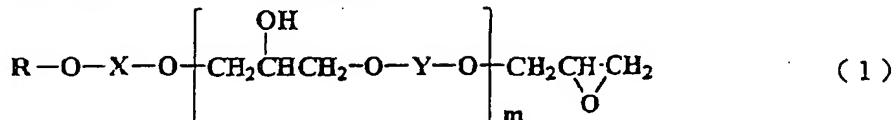
【解決手段】 1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピハロヒドリンとを、第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物ならびにアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることを特徴とする芳香族エポキシ化合物の製造方法である。本発明方法は実質的に一般に使用される反応溶剤を使用せずエポキシ化合物を製造する方法である。

1

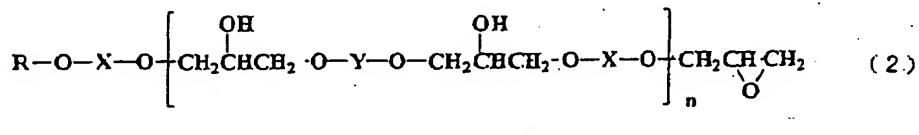
【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエビハロヒドリンとを、第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物ならびにアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

【請求項2】 下記一般式(1)、(2)で表される1

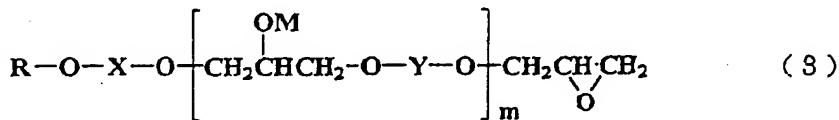


【化1】

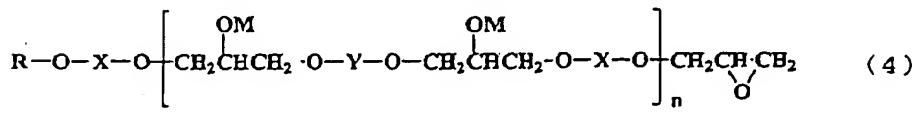


(上記式(1)(2)中、XとYは同一または各々異なる二価の芳香族残基を表し、Rは、Hまたは $-CH_2\underset{\text{O}}{CH}CH_2$ である。m、nは1~20である。)

【化2】



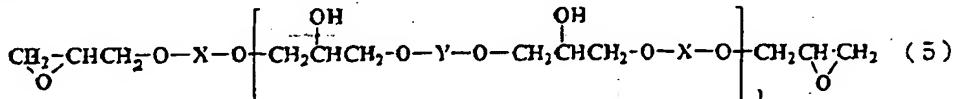
【化3】



(上記式(3)(4)中、X、YおよびRは上記式(1)(2)と同じものを表し、m、nは上記と同じである。Mは、Hまたは $-CH_2\underset{\text{O}}{CH}CH_2$ であり、m、nが1の場合、Mは $-CH_2\underset{\text{O}}{CH}CH_2$ であり

m、nが2以上の場合は、Mは少なくとも1個は $-CH_2\underset{\text{O}}{CH}CH_2$ である。)

【請求項3】 1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物が、下記一般式(5)で



表されるエポキシ化合物である請求項1または2記載のエポキシ化合物の製造方法。

【化5】

(上記式(5)中、X、Yはそれぞれ異なる二価の芳香族残基であり、Xが、ピフェノール型ジグリシジルエー

テル、ビキシレノール型ジグリシジルエーテル、ビスフェノール型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレン型ジグリシジルエーテル、ナフタレン型ジグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも一種の1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物の芳香族残基、Yが、ジヒドロキシナフタレンおよびその誘導体、ビフェノールおよびその誘導体、ビキシレノールおよびその誘導体、ビスフェノールおよびその誘導体、ハイドロキノンおよびその誘導体、ビスフェノールフルオレンおよびその誘導体から選ばれる少なくとも一種の1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族残基であり、I = 1~20である。)

【請求項4】 請求項1~3記載のエポキシ化合物の製造において、第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物を室温~80°Cの温度範囲で反応系内に添加して0.1~3時間搅拌混合した後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加して40~80°Cで、反応系内の水および反応生成水を、常圧または減圧下に反応系外に留去しながら反応させた後、100°C~250°Cの温度に加熱して第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを分解し、揮発分を留去することを特徴とする請求項1~3記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項5】 第4級塩基性塩化合物が、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、第4級ホスホニウムハイドロオキサイドまたは第4級アンモニウムハライドから選ばれる1種である請求項1~4記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項6】 第4級塩基性塩化合物が、第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドから選ばれる1種であることを特徴とする請求項1~4記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項7】 第4級アンモニウムハライドが、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムプロマイドである請求項1~4記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項8】 第4級アンモニウムハイドロオキサイドがテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイドである請求項1~4記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項9】 第4級ホスホニウムハイドロオキサイドがテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラエチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラブロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルホスホニウムハイドロオキサイドである請求項1~4記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項10】 請求項1~3記載のエポキシ化合物の製造において、第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを室温~80°Cの温度範囲で反応系内に添加して0.1~3時間搅拌混合した後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加して40~80°Cで、反応系内の水および反応生成水を、常圧または減圧下に反応系外に留去しながら反応させた後、100°C~250°Cの温度に加熱して第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを分解し、揮発分を留去することを特徴とする請求項1~3記載のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ化合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、アルコール性水酸基とエビハロヒドリンとの反応において、該水酸基のグリシジルエーテル化率が高く、塩素含有量の少ないエポキシ化合物を製造する方法であり、本発明は分離精製、反応釜の容積効率に優れたエポキシ化合物の製造方法に関するものである。本発明の製造方法により得られるエポキシ化合物は、耐熱性、電気絶縁性、高い硬度と強韌性を有し、耐水性、耐薬品性に優れ、成形材料、注型材料、複合材料、塗料、接着剤、レジストなどの広範囲の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】従来から、エポキシ化合物はその優れた密着性や耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性を有することから、接着剤、注型材、積層材、塗料、封止剤等の用途に広く使用されてきている。このエポキシ化合物に関し、最近では、電気産業や半導体産業の発展に伴い、例えば、耐熱性、強韌性、耐水性、耐薬品性などの特性の向上が更に要求され、かかる特性を満足すべく種々の新規なエポキシ化合物が提案されている。例えば、特公昭37-9458号公報、特公昭59-24149号公報、米国特許第2778855号では、アルコール性水酸基とエビハロヒドリンとの反応（以後、グリシジルエーテル化という）を、三フッ化ホウ素のようなルイス酸を触媒として用いる方法が開示されている。このような強酸を触媒として用いる方法は、エビハロヒドリンのアルコール性水酸基への開環付加反応の工程と、ついで水酸化ナトリウムなどによる閉環反応の工程（以後、二段法という）とを必要とする。

【0003】二段法による製造方法は、収率は高いものの触媒として強酸を用いるので反応装置の腐食、取り扱いの危険性、2モルのアルコールが総合して得られるエーテル化合物の副生、さらに加水分解性塩素が多く残存する欠点がある。また、触媒として使用した強酸を水洗する工程において使用される水の廃液処理がコストアップになること、環境汚染問題の対策を十分に行う必要が

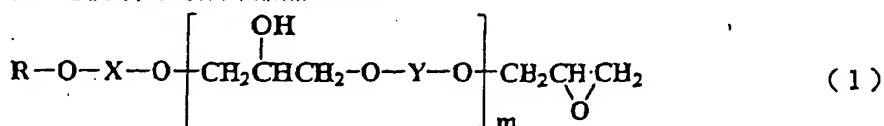
九三

【0004】一方アルカリ金属水酸化物を触媒としてエビハロヒドリンのアルコール性水酸基への付加反応と閉環反応を同一反応工程内で行う方法（以後、一段法という）は従来からよく知られた方法である。この一段法は、反応工程が少ない利点と、得られるエポキシ化合物中の加水分解性塩素含有量が、二段法のものに比べ低い特長を有しているが、この方法により得られたエポキシ化合物の加水分解性塩素および全塩素含有量は依然として多く、電気部品用途に使用する場合には問題がある。さらに、水酸基のグリシジルエーテル化率が低いこと、原料であるエポキシ化合物中のグリシジルエーテル基がエポキシ化合物の水酸基と反応し、高分子量化するなどの問題もある。

【0005】また、生成する塩を水により洗浄する工程でこの高分子量化したものが有機溶剤層と水層を取り込んでエマルジョン化し、分離が困難になる欠点があり、エマルジョン層が最後まで残り得られるエポキシ化合物の収量が減少し、生産性が低下するという問題がある。

【0006】特開平1-168679号公報、特開平4-128278号公報に、アルコール性水酸基とエビハロヒドリンを反応させる方法が開示されている。これらの方法ではジメチルスルホキシドのような非プロトン性極性溶剤を使用することにより高収率でアルコール性水酸基をグリシジルエーテル化することができ、しかも副反応が少なく加水分解性塩素含有量の少ないものが得られる特徴がある。

【0007】しかしながら、上記の方法は、回収したエビハロヒドリン中にジメチルスルホキシドが混入するため、エビハロヒドリンの再利用が困難である問題点がある。さらに、ジメチルスルホキシドを用いた場合、副生する塩を水により洗浄する工程でジメチルスルホキシドの影響により有機溶剤層と水層との間でエマルジョン化が起こり分離精製が困難になる問題点がある。また、有機溶剤層と水層との分離をよくするためには大量の有機溶剤を使用することが必要となり、反応釜の容積効率が極端に低下し、生産性が悪くなると共に分離精製に用いた水層中の生成塩、アルカリ金属水酸化物とともに、ジメチルスルホキシドが混入するために排水処理が問題となり、全体としてコスト高になる欠点がある。さらに、ジメチルスルホキシドを使用する場合、高沸点のジメチ



[0013]

〔化7〕

ルスルホキシドを溶剤として使用することから得られたエポキシ化合物中にどうしても少量の溶剤が残存することとなり、エポキシ化合物の軟化点が低下し、貯蔵中にブロッキングを起こし易く、作業性の低下や、成形品の耐熱性の低下、耐水性の低下を招く要因となるなどの問題点もある。

(000\$)

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルコール性水酸基を有するエポキシ化合物とエビハロヒドリンとを反応させてグリシジルエーテル化する際、上記に示すような高分子量化や加水分解性塩素を含む塩素化合物の副生の抑制、反応溶剤の製品中への残存がなく、水洗時の分離精製が容易であり、反応釜の容積効率に優れたエポキシ化合物の製造方法を提供することを目的とするものである。

[0009]

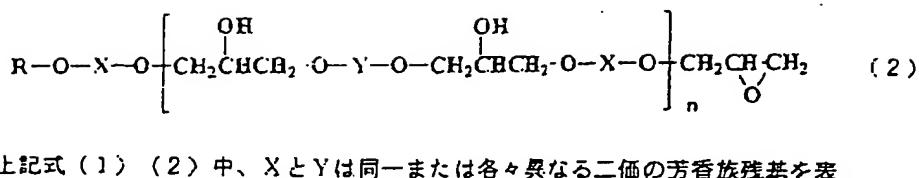
【課題を解決するための手段】本発明は、アルコール性水酸基を有するエポキシ化合物とエビハロヒドリンとの反応において、第4級塩基性塩化合物および／またはクラウンエーテル化合物を特定の温度・時間で反応系に添加混合したのち、アルカリ金属水酸化物を添加して反応させることにより上記目的が達成されることを見出し本発明を完成したものである。

【0010】すなわち、本発明は、(1) 1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエビハロヒドリンとを、第4級塩基性塗料化合物および／またはクラウンエーテル化合物ならびにアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させる

ことを特徴とするエポキシ化合物の製造方法に関する。
【0011】(2) また本発明は、下記一般式(1)、
(2)で表される1分子中に少なくとも1個のグリシジ
ルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸
基を有する芳香族エポキシ化合物のアルコール性水酸基
とエビハロヒドリンとを、第4級塩基性塩化合物および
またはクラウンエーテル化合物ならびにアルカリ金属
水酸化物の存在下に反応させることを特徴とする一般式
(3)、(4)で表されるエポキシ化合物の製造方法に
関する。

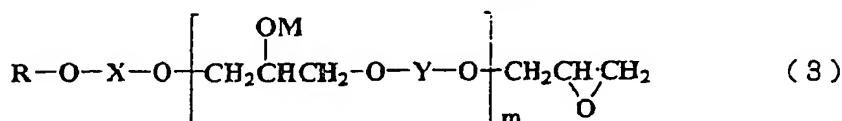
[0012]

【化6】



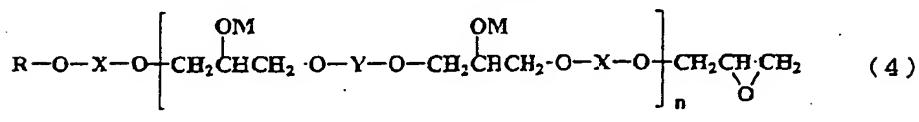
【0014】

【化8】



【0015】

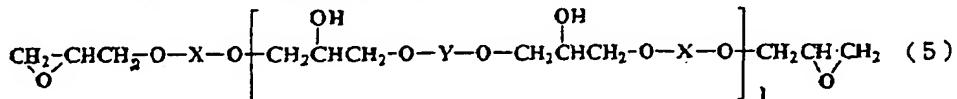
【化9】



(上記式(3)(4)中、X, YおよびRは上記式(1)(2)と同じものを表し、m, nは上記と同じである。Mは、Hまたは $-CH_2\underset{\substack{| \\ O} \\ |}{CH} CH_2$ であり、m, nが1の場合は、Mは $-CH_2\underset{\substack{| \\ O} \\ |}{CH} CH_2$ であり

m, nが2以上の場合は、Mは少なくとも1個は $-CH_2\underset{\substack{| \\ O} \\ |}{CH} CH_2$ である。)

【0016】(3)また本発明は、1分子中に少なくとも1個のグリジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物が、下記一般式(5)で表されるエポキシ化合物である上記



【0018】(上記式(5)中、X, Yはそれぞれ異なる二価の芳香族残基であり、Xが、ビフェノール型ジグリシジルエーテル、ビキシレノール型ジグリシジルエーテル、ビスフェノール型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレン型ジグリシジルエーテル、ナフタレン型ジグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも一種の1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物の芳香族残基、Yが、ジヒドロキシナフタレンおよびその誘導体、ビフェノールおよびその誘導体、ビキシレノールおよびその誘導体、ビスフェノールおよびその誘導体、ハイドロキノンおよびその誘導体、ビスフェノールフルオレンおよびその誘導体から選ばれる少なくとも一種の1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族残基であり、1=1~20である。)

(1)または(2)記載のエポキシ化合物の製造方法に関する。

【0017】

【化10】

【0019】(4)本発明は上記記載のエポキシ化合物の製造において、第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物を室温~80°Cの温度範囲で反応系内に添加して0.1~3時間攪拌混合した後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加して40~80°Cで、反応系内の水および反応生成水を、常圧または減圧下に反応系外に留去しながら反応させるエポキシ化合物の製造方法に関する。

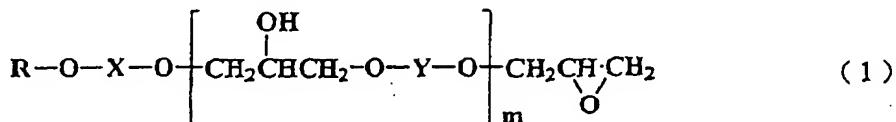
【0020】(5)本発明は、第4級塩基性塩化合物として、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、第4級ホスホニウムハイドロオキサイドまたは第4級アンモニウムハイライドから選ばれる1種を使用する上記(1)~(4)に記載のエポキシ化合物の製造方法に関する。

【0021】(6)また上記の第4級塩基性塩化合物が、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、または第

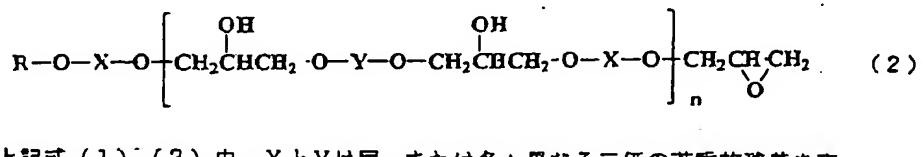
4級ホスホニウムハイドロオキサイドから選ばれる1種である上記(1)～(4)に記載のエポキシ化合物の製造方法に関する。

(0022)(7)さらに本発明は、第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを室温～80°Cの温度範囲で反応系内に添加して0.1～3時間攪拌混合した後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加して40～80°Cで、反応系内の水および反応生成水を、常圧または減圧下に反応系外に除去しながら反応させた後、100～250°Cの温度に加熱して第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを分解し、揮発分を除去する上記(1)～(4)に記載のエポキシ化合物の製造方法に関する。

(0023)



(0026)



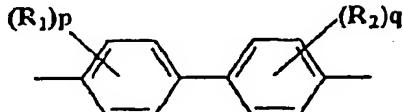
(上記式(1)～(2)中、XとYは同一または各々異なる二価の芳香族残基を表し、Rは、 $\text{---CH}_2\text{CH---CH}_2$ である。m, nは1～20である。)

(0027)上記一般式(1)、(2)におけるX, Yで表される二価の芳香族残基は、具体的には例えば、下記の(a)～(g)であり、(a), (b)においてR₁, R₂, R₃, R₄は、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、またはハロゲン原子であり、p, q, r, sは、R₁, R₂, R₃, R₄がアルキル基のときは1～4であり、ハロゲン原子のときは1または2である。

(c), (d), (g)においてR₅, R₆, R₇, R₈は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、x, yは、1～4, zは1～4である。また(b)におけるAは、アルキレン、シクロアルキレン、ハロゲン原子、アリール置換アルキレン、S、S=OまたはO=S=Oである。

(0028)

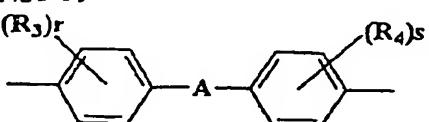
(化13)



(a)

(0029)

(化14)



(b)

(0030)

(化15)

【発明の実施の形態】本発明のエポキシ化合物の製造方法は、1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエビハロヒドリンとを、第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物ならびにアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法である。

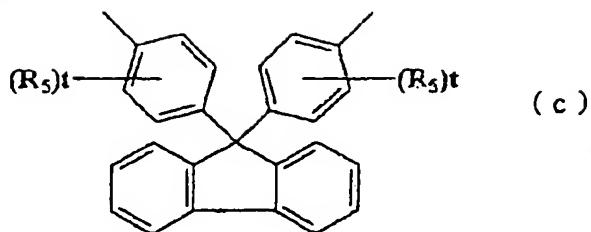
【0024】上記1分子中に少なくとも1個のグリシジルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物は、下記一般式(1)、(2)で表される。

(0025)

(化11)

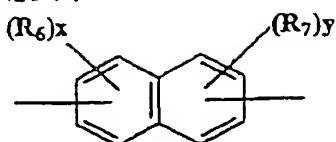
(1)

(2)



【0031】

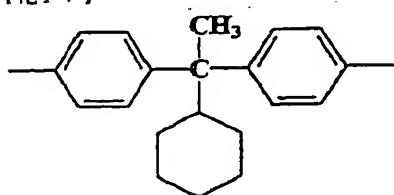
【化16】



(d)

【0032】

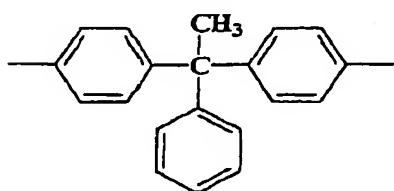
【化17】



(e)

【0033】

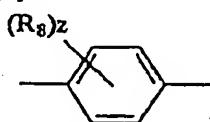
【化18】



(f)

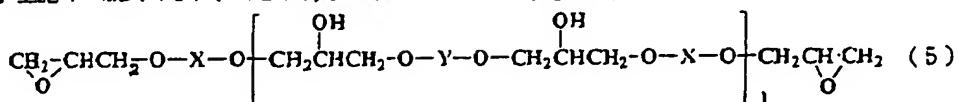
【0034】

【化19】



(g)

【0035】上記の一般式(1)、(2)あるいは



【0039】(上記式(5)中、X、Yはそれぞれ異なる二価の芳香族残基であり、Xが、ビフェノール型ジグリシルエーテル、ピキシレノール型ジグリシルエーテル、ビスフェノール型ジグリシルエーテル、ビスフェノールフルオレン型ジグリシルエーテル、ナフタレン型ジグリシルエーテルから選ばれる少なくとも一種の1分子中に少なくとも2個のグリシルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物の芳香族残基、Yが、ジヒ

(う)で表される1分子中に少なくとも1個のグリシルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物は、1分子中に少なくとも1個のグリシルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物と、1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物とを原料とし、後述するような公知の触媒を用い、溶媒中または無溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0036】上記の1分子中に少なくとも1個のグリシルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物は、1分子中に少なくとも2個のグリシルエーテル基およびすくなくとも2個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物が好ましく、例えば、ビフェノール型ジグリシルエーテル、ピキシレノール型ジグリシルエーテル、ビスフェノール型ジグリシルエーテル、ビスフェノールフルオレン型ジグリシルエーテル、ナフタレン型ジグリシルエーテルなどの芳香族エポキシ化合物が例示される。これらの芳香族エポキシ化合物は、例えばビフェノール化合物およびその誘導体、ピキシレノール化合物およびその誘導体、ビスフェノール型化合物およびその誘導体、ビスフェノールフルオレン化合物およびその誘導体、ジヒドロキシナフタレン化合物およびその誘導体とエビハロヒドリンとの反応により製造することができる。

【0037】上記一般式(2)で表される1分子中に少なくとも1個のグリシルエーテル基および少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する芳香族エポキシ化合物として具体的には、下記式(5)で表される芳香族エポキシ化合物が挙げられる。

【0038】

【化20】

ドロキシナフタレンおよびその誘導体、ビフェノールおよびその誘導体、ピキシレノールおよびその誘導体、ビスフェノールおよびその誘導体、ハイドロキノンおよびその誘導体、ビスフェノールフルオレンおよびその誘導体から選ばれる少なくとも一種の1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族残基であり、i=1~20である。)

【0040】また、上記の芳香族エポキシ化合物とし

て、市販のエポキシ化合物を使用することもできる。このような市販のエポキシ化合物としては、例えば、ビフェノール型ジグリシジルエーテルとして油化シェルエポキシ株式会社製の商品名「エピコートYL-6056」等、ビキシレノール型ジグリシジルエーテルとして油化シェルエポキシ株式会社製の商品名「エピコートYX-4000」等、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルとして旭化成エポキシ株式会社製の商品名「AER#260」、商品名「AER#6071」等のビスフェノールA型エポキシ化合物、大日本インキ化学工業株式会社製の商品名「エピクロン830S」等のビスフェノールF型エポキシ化合物、あるいは大日本インキ化学工業株式会社製の商品名「エピクロンEXA1514」等のビスフェノール-S型エポキシ化合物、ビスフェノールフルオレン型ジグリシジルエーテルとして大阪ガスケミカル株式会社製の商品名「BPF-G」、「BCF-G」等のエポキシ化合物、またナフタレン型ジグリシジルエーテルとして大日本インキ化学工業株式会社製の商品名「エピクロンHP-4032(D)」等が挙げられる。

【0041】上記したエポキシ化合物は、それぞれ単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。またこれらのエポキシ化合物は剛直かつ左右対称の構造を有するものを選択することにより耐水性、耐熱性、強靱性、誘電率を含む電気特性の優れたエポキシ化合物を得ることができる。

【0042】また、1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,8-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレンおよびその誘導体、ビフェノール化合物およびその誘導体、ビキシレノール化合物およびその誘導体、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール型化合物およびその誘導体、ビスフェノールフルオレン化合物およびその誘導体、ハイドロキノンおよびメチルハイドロキノン等のハイドロキノン誘導体などを挙げることができる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独あるいは2種以

上を組み合せて使用することができる。

【0043】上記芳香族エポキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物との反応に使用される触媒としては、グリシジルエーテル基とフェノール性水酸基とが定量的に反応するホスフィン類、アルカリ金属化合物、アミン類などが使用される。これらは単独あるいは適宜組み合わせて使用することができる。

【0044】ホスフィン類としては、トリプチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、等のトリアルキルホスフィンまたはトリアリールホスフィンあるいはこれらと酸化合物との塩類などが挙げられ、アルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属水酸化物、ハロゲン化物、アルコラートなどが挙げられ、アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン化合物、あるいはこれらと酸化合物との塩類を挙げができる。

【0045】これらの触媒は、前記芳香族エポキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の総仕込量100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲で使用される。触媒の使用量が0.001重量部未満では反応に長時間を要し経済的に好ましくない。一方、10重量部を超える量では反応が速過ぎて温度制御が困難であり好ましくない。

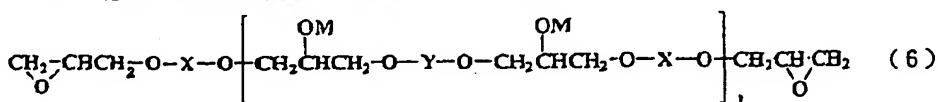
【0046】前記芳香族エポキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の反応は、上記の触媒の存在下に不活性ガス気流中で130~200°Cの温度範囲で、必要に応じて反応に不活性の溶媒下に行われる。

【0047】また上記芳香族エポキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物は、前記一般式(1)、(2)あるいは(5)におけるm、n、および1が1~20の範囲になるような比率で反応される。m、n、および1が1よりも少ない場合は伸び率、衝撃性などの特徴が発揮されず、20を超えるような範囲では反応時の粘度が極端に高くなり使用できない。

【0048】次に本発明の目的とする前記の一般式(3)または(4)および下記(6)式で示されるエポキシ化合物の製造方法について具体的に説明する。

【0049】

【化21】



(上記の式(6)において、X、YおよびM、ならびに1は前記式(5)と同じ。)

【0050】すなわち、所定の反応容器に前記一般式(1)、(2)または(5)で表されるエポキシ化合物とエビハロヒドリンとを仕込み、攪拌しながら溶解させた混合溶液に、反応温度を室温~80°Cに保持しながら

触媒として第4級アンモニウムハイドロオキサイド、第4級ホスホニウムハイドロオキサイドまたは第4級アンモニウムハライドから選ばれる第4級塩基性塩化合物および/またはクラウンエーテル化合物を添加し同温度で

0. 1～3時間攪拌混合した後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加し40～80℃で生成水および反応系内の水を系外に留去しながら反応させる。

【0051】本発明においては、芳香族エポキシ化合物とエビハロヒドリンとの混合溶液を室温～80℃、好ましくは30～60℃、に保持しながら上記の触媒を添加し、同温度に保持して0. 1～3時間、好ましくは0. 5～1時間、反応（攪拌混合）させることが重要である。反応温度が上記の範囲外、すなわち80℃を超える場合は、原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率が低くなり、高分子量化が起こり良好な目的物が得られない。一方、室温よりも低い場合には反応が進行し難く好ましくない。また反応時間（攪拌混合時間）が0. 1時間未満では第4級アンモニウムハイドロオキサイド、第4級ホスホニウムハイドロオキサイドまたは第4級アンモニウムハライドから選ばれる第4級塩基性塩化合物および／またはクラウンエーテル化合物と水酸基との間での錯塩形成が不十分になるためにグリシジルエーテル化率が低くなり好ましくない。一方、3時間を超えても錯塩形成が平衡状態となり長時間の反応（攪拌混合）は生産性の面から好ましくない。

【0052】上記反応（攪拌混合）後、次いでアルカリ金属水酸化物を添加し生成水および反応系内の水を、常圧あるいは減圧下に、反応系外に留去しながらさらに反応させるが、本発明においては20～100mmHgの減圧下に行なうことが反応を円滑に進め、副反応を抑制する点から好ましい。

【0053】反応終了後、減圧下に過剰のエビハロヒドリンを留去し、有機溶剤により残渣を溶解し、有機溶剤に溶解した残渣を水洗して副生塩、アルカリ金属水酸化物を分離除去する。有機溶剤層から常圧または減圧下で有機溶剤を留去して目的とするエポキシ化合物を得る。

【0054】本発明に使用される第4級塩基性塩化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド等のテトラアルキルアンモニウムハライド類、あるいは、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムプロマイド等のトリアルキルベンジルアンモニウムハライド、あるいはテトラメチルアンモニウムバイカーポネート、テトラエチルアンモニウムバイカーポネート等のテトラアルキルアンモニウムバイカーポネート類、あるいはテトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラエチルアンモニウムベンゾエート等のテトラアルキルアンモニウムベンゾエート類、あるいはビス（テトラメチルアンモニウム）フタレート等のビス（テトラアルキルアンモニウム）フタレート類の第4級アンモニウム塩、テトラエチルホスホニウムクロライド、ジメチルジ

シクロヘキシリオスオニウムクロライド、トリフェニルメチルホスホニウムヨーダイド等の第4級ホスホニウムハライド塩、または例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テラブロビルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド等のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド類、またはテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、テラエチルホスホニウムハイドロオキサイド、テラブロビルホスホニウムハイドロオキサイド、テラブチルホスホニウムハイドロオキサイド等のテトラアルキルホスホニウムハイドロオキサイド類を挙げができる。これらは単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。またこれらは固体または液体の状態で使用される。

【0055】上記第4級塩基性塩化合物のうち、第4級アンモニウムハライド、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、または第4級ホスホニウムハイドロオキサイドが好ましい。第4級アンモニウムハライドとしては、例えば、テトラブチルアンモニウムクロライド、テラブチルアンモニウムプロマイドが反応収率の面から好ましく、第4級アンモニウムハイドロオキサイドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テラブロビルアンモニウムハイドロオキサイド、テラブチルアンモニウムハイドロオキサイドが好ましく、または第4級ホスホニウムハイドロオキサイドとしては、テラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、テラエチルホスホニウムハイドロオキサイド、テラブロビルホスホニウムハイドロオキサイドが好ましい。さらには、これらの第4級塩基性塩化合物のうち第4級アンモニウムハイドロオキサイド類、または第4級ホスホニウムハイドロオキサイド類が反応後、容易に分解除去でき高品質の製品が得られるので特に好ましい。

【0056】第4級塩基性塩化合物は、前記一般式（1）、（2）または（5）で表される芳香族エポキシ化合物の水酸基1当量に対して、0. 001～2当量、好ましくは0. 05～0. 2当量の範囲で使用される。

0. 001当量未満の場合はその効果が発現し難く、原料エポキシ化合物のグリシジルエーテル基がエポキシ化合物の水酸基と反応して高分子量化したりするので好ましくない。一方、2当量を超える量を添加してもそれ以上の格別な効果の向上は見られない。

【0057】本発明の製造法においては、エビハロヒドリンが反応溶剤としての機能を有するので従来一般的に使用されている反応溶剤は使用されないが、必要に応じてシクロヘキサン、カーヘキサンなどの低級脂肪族炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの反応に対して不活性の有機溶剤を添

加して反応させることもできる。しかしながら、溶剤を使用することは反応釜の容積効率を低下させることになり、また高分子量化物の生成し易くなる要因となるので、多量の使用は好ましくない。

【0058】本発明で得られるエポキシ化合物は、加水分解性塩素の含有量が従来の通常の製造方法に比べて相に低い値を示すものであるが、さらに加水分解性塩素含有量を低くする場合には、得られたエポキシ化合物をベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤に溶解し、水酸化アリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を添加し、さらに閉環反応を進め、ろ過または水洗し、減圧下に有機溶剤を除去し加水分解性塩素含有量の少ないエポキシ化合物とすることができます。

【0059】上記の方法により得られるエポキシ化合物には、触媒として使用した微量の第4級塩基性塩化合物が残存するのが実状である。これら触媒の製品中への残存は、得られたエポキシ化合物をカルボキシル基含有化合物と混合してインキを製造する場合、混合したインキの貯蔵安定性が極端に悪くなる傾向がある。また、ハロゲンが多く含有する場合は電気、電子材料として使用する際に不都合であり好ましくない。このような場合には、上記触媒のうち第4級アンモニウムハイドロオキサイド、または第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを触媒として使用することが好ましく、得られたエポキシ化合物を100～250°C、好ましくは、120～200°Cの温度で熱処理することにより、得られたエポキシ化合物中に微量に残存する第4級アンモニウムハイドロオキサイドまたは第4級ホスホニウムハイドロオキサイドを低揮発分に分解し、常圧または減圧下に留去することができる。これにより、貯蔵安定性に優れ、塩素含有量が低い高品質のエポキシ化合物を得られる。上記の熱処理温度が250°Cを超える高い温度の場合にはエポキシ化合物が重合したり、ゲル化する危険性があり、一方、100°C未満の低い温度の場合は十分に分解せずエポキシ化合物中に残存するので好ましくない。

【0060】本発明に使用されるエビハロヒドリンは、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化の反応剤および反応溶剤としての機能を有する。本発明においては、実質的に通常使用されるような反応溶剤は使用せず、いわゆる無溶剤下でエビハロヒドリンを反応溶剤として使用することから反応釜の容積効率を高めることができるものである。このようなエビハロヒドリンとしては、たとえば、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン、エピフルオロヒドリン等が例示されるが、工業的にはエピクロルヒドリンが使用される。エビハロヒドリンの使用量は、前記一般式(1)、(2)または(5)で表されるエポキシ化合物の水酸基1当量に対して、2～15当量、好ましくは5～10当量の範囲で使用することが反応系の粘度、容積効率の面

から好ましい。エビハロヒドリンの使用量が2当量未満の場合は反応が遅くなり、また反応系の粘度が高くなり攪拌が不十分となる。一方、15当量を超える範囲では容積効率が悪くなるので好ましくない。

【0061】本発明に使用される第4級アンモニウムハイドロオキサイド、第4級ホスホニウムハイドロオキサイド、第4級アンモニウムハライド等の第4級塩基性塩化合物およびクラウンエーテル化合物は、まず、エビハロヒドリンの存在下でアルコール性水酸基と効率よく錯塩を形成し、アルコール性水酸基を活性化する作用と、アルカリ金属水酸化物の添加時にエビハロヒドリンとの付加反応および閉環反応を促進する効果を有する。

10 【0062】本発明に使用されるクラウンエーテル化合物は、例えば、ベンゾー18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、ジベンゾー24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8などが例示される。このクラウンエーテル化合物は、前記一般式(1)、(2)または(5)で表される芳香族エポキシ化合物100重量部に対して0.001～0.1重量部、好ましくは0.01～0.05重量部の範囲で使用される。0.001重量部未満ではその効果が得られず水酸基のグリシジルエーテル化率が低い。0.1重量部を超える量では製品のエポキシ化合物中に残存し耐薬品性に影響を与えるので好ましくない。

【0063】本発明で使用されるアルカリ金属水酸化物は、エビハロヒドリンのグリシジル基とアルコール性水酸基との付加反応と、付加反応後の閉環反応の触媒としての機能を有する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等が例示される。これらのアルカリ金属水酸化物は固体または水溶液として使用することができる。固体状で使用する場合は、粉碎物が反応率が高く好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、グリシジルエーテル化する水酸基の化学当量数と等当量で反応させることが好ましい。原料エポキシ化合物の全水酸基をグリシジルエーテル化する場合には、当該水酸基1当量に対して等当量～2.0当量の範囲で使用される。

【0064】本発明により製造されたエポキシ化合物は、単独または他の公知のエポキシ化合物と組み合わせて使用することができる。また従来のエポキシ化合物と同様に、例えば、エポキシ樹脂ハンドブック(新保正樹編、日刊工業新聞社発行)に記載されている公知の硬化剤、例えば、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、硬化促進剤、例えば、イミダゾール系化合物、第3級アミン類、フェノール類、金属化合物、等を添加することにより硬化させることができる。

【0065】例えば、本発明で得られた前記一般式(3)、(4)または(6)で表されるエポキシ化合物に、硬化剤、充填材およびその他の添加剤を混合し、必

要に応じて押出機やニーダー、ロール等を用いて均一に混合、混練してエポキシ樹脂組成物とし、このエポキシ樹脂組成物を溶融した後、注型あるいはトランクスファー成形等により成形し、さらに80～200°Cに加熱することにより硬化物を得ることができる。また、エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、アルミニウム繊維、紙などの基材に含浸あるいは塗布し、加熱乾燥して得たプリフレグを熱成形して硬化物を得ることもできる。なお、上記のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて無機充填剤、有機充填剤、等の種々の配合剤を添加することができる。

【0066】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。本実施例において「部」は特に断らない限り重量部である。また各特性は次に示す方法に従って測定した。

【0067】【反応釜の容積効率】反応釜の容積効率は、次式より算出した。反応釜の容積効率が高い程容積効率に優れており、容積効率が低い程容積効率が悪いことを示す。

【0068】【エポキシ当量】エポキシ化合物を、クロロホルムとクロルベンゼンの混合溶液に溶解し、0.1N臭化水素酢酸溶液で滴定することにより得られるエポキシ基1当量当たりの分子量を示す。

【0069】【貯蔵安定性】酸化100mg KOH/g の日本ユピカ株式会社製「ネオポール8300」100部と実施例1～5、比較例1～4で得たエポキシ化合物25部を3本ロールで混練し、粘度変化を調べた。粘度はB型粘度計を使用してJIS K6901に準拠して測定した。評価方法は、混合直後の粘度をX、40°C、10日間放置後の粘度をYとした場合、次式により算出した粘度の増加率により○、△、×の3段階で判定した。粘度増加率の小さいものが良好で、15%未満のものが望ましい。

$$\text{粘度上昇率} (\%) = (Y - X) \times 100 / X$$

○：粘度上昇率15%未満

△：粘度上昇率15～30%

×：粘度上昇率30%以上

【0070】【加水分解性塩素】エポキシ化合物をジオキサンに溶解し、1N水酸化カリウムのアルコール溶液を加え、還流状態で30分加熱した時に脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で滴定により定量して得られた量を示す。

【0071】【全塩素量】エポキシ化合物を、エチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに1N水酸化カリウムのプロピレングリコール溶液を加え、20

分間還流させ、冷却後、脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で滴定により定量して得られた量を示す。

【0072】【軟化点】JIS K2207 5.4(環球法)に準じて測定した。

【0073】【ブロッキング性】塩化ビニル製の内径25mm、長さ150mmの円筒型容器に粉碎したエポキシ化合物20部を投入し、これを40°Cの恒温槽に1時間静置した後、恒温槽から取り出し23°Cまで冷却する。この時の状態を観察し、以下の基準で評価した。

○：粉碎したエポキシ化合物が投入時のままの状態である。

×：容積が小さくなり塊となっている。

【0074】【分子量分布】分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定したクロマトグラムを、分子量既知のポリスチレンにて分子量に換算して得られた値の分子量分布曲線で示した。

【0075】原料エポキシ化合物の仕込み量(重量)

(A)、エピクロルヒドリンの仕込み量(重量)
(B)、溶剤の仕込み量(重量)(C)、反応釜の総仕込み量(重量)(D)、得られたエポキシ化合物収量(重量)(E)、反応釜の容積効率(%) (F)としたとき、 $F(\%) = E / D \times 100$, $D = A + B + C$ である。

【0076】合成例 1

ガス導入管、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、油化シェルエポキシ株式会社製エポキシ当量192g/当量のビキシレノール型エポキシ化合物(商品名「エピコートYX-4000」)867.2部、水酸基当量80g/当量の1.5ージヒドロキシナフタレン132.8部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌下110°Cで溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.5部を添加し、攪拌下150°Cで90分間反応させ、エポキシ当量350g/当量、水酸基当量522g/当量、軟化点84°Cのエポキシ化合物(I)を得た。

【0077】合成例 2

合成例1と同様の反応容器に、油化シェルエポキシ株式会社製エポキシ当量192g/当量のビキシレノール型エポキシ化合物(商品名「エピコートYX-4000」)818.8部、水酸基当量80g/当量の1.5ージヒドロキシナフタレン181.2部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌下110°Cで溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.5部を添加し、攪拌下150°Cで90分間反応させた。エポキシ当量500g/当量、水酸基当量673g/当量、軟化点107°Cのエポキシ化合物(II)を得た。

【0078】合成例 3

合成例1と同様の反応容器に、旭化成株式会社製エポキシ当量189g/当量のビスフェノールA型エポキシ化合物(商品名「AER#2600」)778.9部、水酸基当量175g/当量のビスフェノールフルオレン2

21. 2部を仕込み、窒素雰囲気下に搅拌下110°Cで溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.5部を添加し、搅拌下150°Cで90分間反応させた。エポキシ当量350g/当量、水酸基当量673g/当量、軟化点87°Cのエポキシ化合物(I11)を得た。

【0079】合成例 4

合成例1と同様の反応容器に、旭化成株式会社製エポキシ当量189g/当量のビスフェノールA型エポキシ化合物(商品名「AER#2600」)789.0部、水酸基当量175g/当量のビスフェノールA123.4部を仕込み、窒素雰囲気下に搅拌下110°Cで溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.5部を添加し、搅拌下150°Cで90分間反応させた。エポキシ当量450g/当量、水酸基当量114g/当量、軟化点75°Cのエポキシ化合物(IV)を得た。

【0080】実施例 1

ガス導入管、搅拌装置、温度計、アルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロート、および水、エピクロルヒドリンの蒸気を冷却、液化し、その凝縮液を有機層と水層の二層に分離し、さらに水層を反応系外に除去および有機層を反応系内に戻すための装置を付設した反応容器に、合成例1で得たエポキシ化合物(I)1000部、エピクロルヒドリン1775部を加え溶解させた後、40°Cまで冷却し、テトラメチルアンモニウムプロマイド29.6部を添加し、さらに40°Cで60分間搅拌した。その後、搅拌下に40°Cで48%水酸化ナトリウム水溶液175.9部を60分間を要して連続滴下した。次いでさらに反応容器内の圧力を80mmHgに減圧し、45°Cで6時間反応を行った。ここで反応中、系内の水分をエピクロルヒドリンとの共沸により除去すると共に、揮発成分を冷却、液化しエピクロルヒドリンと水とを分離し、留出エピクロルヒドリンを反応系中に還流しながら反応を行った。次いで過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧蒸留により回収し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン1500.0部に溶解させた。溶解後、水500部で2回水洗を行った。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して留去した。エポキシ当量243g/当量、加水分解性塩素量270ppm、軟化点76°Cのエポキシ化合物1010部を得た。

【0081】得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算すると、前記一般式(5)におけるアルコール性水酸基1.34個のうち、1.14個がグリシジルエーテル化されている。従って、反応率は85.1%である。また理論値に対する収率は92.5重量%である。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0082】実施例 2

実施例1に使用したと同様の反応容器に、合成例1で得たエポキシ化合物(I)1000部、エピクロルヒドリン1775部を加えて溶解させた後、40°Cまで冷却し、テトラメチルアンモニウムプロマイド61.8部を添加した以外は、実施例1と同様にして、エポキシ当量233g/当量、加水分解性塩素量261ppm、軟化点73°Cのエポキシ化合物1017部を得た。

【0083】得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算して、前記一般式(5)におけるアルコール性水酸基1.34個のうち、1.32個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は98.5%である。また、理論値に対する収率は91.8重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0084】実施例 3

実施例1に使用したと同様の反応容器を使用し、合成例1で得られたエポキシ化合物(I)1000部、エピクロルヒドリン1775部を加え、溶解させた後、40°Cまで冷却し、26%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液67.3部を添加した以外は実施例1と同様にしてメチルイソブチルケトンを減圧下に留去した。続いて、150°Cに昇温して触媒を分解させ、揮発成分を減圧下に留去した。30分後、冷却してエポキシ当量238g/当量、加水分解性塩素量225ppm、軟化点74°Cのエポキシ化合物1052部を得た。

【0085】上記により得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算して、前記一般式(5)におけるアルコール性水酸基1.34個のうち1.23個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は91.8%である。また、理論値に対する収率は95.8重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0086】実施例 4

実施例1に使用したと同様の反応容器に、合成例2で得たエポキシ化合物(I)1000部、エピクロルヒドリン2321部を加えて溶解させた後、40°Cまで冷却し、26%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液87.9部、48%水酸化ナトリウム水溶液29.7部を使用した以外は、実施例1と同様に行い、次いで、実施例3と同様に触媒を分解処理し、エポキシ当量265g/当量、加水分解性塩素量237ppm、軟化点87°Cのエポキシ化合物1026部を得た。

【0087】上記により得られたエポキシ化合物は、エ

ボキシ当量から計算して、(5)式におけるアルコール性水酸基2.51個のうち2.25個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は89.6%である。また、理論値に対する収率は91.1重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0088】実施例 5

実施例1に使用したと同様の反応容器に、合成例3で得たエポキシ化合物(I I I)1000部、エピクロルヒドリン1376部を加えて溶解させた後、40%テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液102.7部、48%水酸化ナトリウム水溶液136.2部を使用した以外は、実施例1と同様に行い、次いで、実施例3と同様に触媒を分解処理し、エポキシ当量259g/当量、加水分解性塩素量256ppm、軟化点70°Cのエポキシ化合物978部を得た。

【0089】上記により得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算して、(5)式におけるアルコール性水酸基1.04個のうち0.90個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は86.5%である。また、理論値に対する収率は91.1重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0090】実施例 6

実施例1に使用したと同様の反応容器に、合成例4で得たエポキシ化合物(I V)1000部、エピクロルヒドリン2142部を加えて溶解させた後、26%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液81.2部、48%水酸化ナトリウム水溶液212.2部を使用した以外は、実施例1と同様に行い、次いで、実施例3と同様に触媒を分解処理し、エポキシ当量256g/当量、加水分解性塩素量253ppm、軟化点65°Cのエポキシ化合物1011部を得た。

【0091】上記により得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算して、アルコール性水酸基2.09個のうち1.94個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は92.8%である。また、理論値に対する収率は90.2重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0092】実施例 7

実施例1におけるテトラメチルアンモニウムハイドロオ

キサイドに替えてジベンゾー18-クラウン-6を69.0部使用した以外は、実施例1と同様に行って、エポキシ当量237g/当量、加水分解性塩素量230ppm、軟化点75°Cのエポキシ化合物1043部を得た。上記により得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算して、アルコール性水酸基1.34個のうち1.25個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は93.3%である。また、理論値に対する収率は94.8重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0093】比較例 1

ガス導入管、搅拌装置、温度計、および水、エピクロルヒドリンの蒸気を冷却、液化し、その凝集液を有機層と水層の2層に分離し、さらに水層を反応系外に除去および有機層を反応系内に還流する装置を付設した反応容器に、合成例1で得たエポキシ化合物(I)1000部、エピクロルヒドリン1775部、ジメチルスルホキシド1000部を加えて溶解させた後、40°Cまで冷却した。その後、搅拌下に40°Cで96%固体水酸化ナトリウム159.9部を60分間を要して分割添加した。次いで、反応容器内の圧力を80mmHgに減圧し、45°Cで6時間反応を行った。反応中は反応系内の水分をエピクロルヒドリンとの共沸により除去すると共に、揮発成分を冷却、液化し、エピクロルヒドリンと水との分離を行い、留出エピクロルヒドリンを反応系内に還流しながら反応を行った。過剰の未反応エピクロルヒドリンおよび大半のジメチルスルホキサイドを減圧蒸留して回収し、副生塩およびジメチルスルホキシドを含有する反応生成物をメチルイソブチルケトン2000部に溶解させた。溶解後、水1000部で4回洗浄し副生塩およびジメチルスルホキシドを除去した。有機層と水層とを分離した後、有機層からメチルイソブチルケトンを減圧蒸留により回収し、エポキシ当量237g/当量、加水分解性塩素含有量210ppm、軟化点64°Cのエポキシ化合物976部を得た。

【0094】得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算すると、前記一般式(5)におけるアルコール性水酸基1.34個のうち、1.25個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は93.3%である。また、理論値に対する収率は、88.7重量%であった。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0095】比較例 2

ガス導入管、搅拌装置、温度計、アルカリ金属水酸化物

水溶液の滴下用滴下ロートを備えた反応容器に合成例1で得たエポキシ化合物(I)、エピクロルヒドリン1775部を加え溶解させた。溶解後、攪拌下に40°Cで48%水酸化ナトリウム水溶液175.9部を60分を要して連続的に滴下した。さらに45°Cで6時間反応を行った後、過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧蒸留して回収し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン2000部に溶解させた。溶解後水1000部で2回洗浄し油層と水層とを分離後、油層からメチルイソブチルケトンを減圧蒸留で回収して、エポキシ当量27.8g、当量、加水分解性塩素量156.2ppm、軟化点65°Cのエポキシ化合物623部を得た。

【0096】得られたエポキシ化合物は、エポキシ当量から計算すると、前記一般式(5)におけるアルコール性水酸基1.34個のうち、0.65個がグリシジルエーテル化されている。したがって、反応率は48.5%である。また、理論値に対する収率は、59.2重量%であった。尚、本比較例は反応系内に多量のゲルが生成

し、水洗による分液時に、有機層と水層の間に多量の乳化した中間層を形成し、分液に多量の有機溶媒と長時間を要した。得られたエポキシ化合物の反応釜の容積効率、水洗時の有機溶媒層と水層の分離状態、アルコール性水酸基のグリシジルエーテル化率、貯蔵安定性、加水分解性塩素量、全塩素量、軟化点、ブロッキング性を表1に示した。

【0097】合成例1、実施例1、および比較例2で得られたエポキシ化合物について、それぞれ分子量分布を測定し副生する高分子量化物の存在を確認した。その分子量分布曲線を図1に示した。図1から本発明の製造方法により得られた実施例1のエポキシ化合物は、原料である合成例1のエポキシ化合物の分子量分布に極めて近似しており、副反応物が少ないことが認められる。比較例2で得られたエポキシ化合物は、高分子領域に分布を示し、高分子量化していることが認められる。

【0098】

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
エポキシ化合物	(I) (II) (III) (IV)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
エピクロルヒドリン	1775	1775	1775	2821	1876	2142	1775	1775	1775	1775
ジメチルスルホキシド							1000			
純度(%)	2775	2775	2775	8321	2376	8142	2775	8776	2776	2776
収率	1010	1017	1062	1026	978	1011	1043	976	623	
反応釜の容積効率(%)	36	87	88	81	41	32	38	26	22	
水洗時の状態	分離良好	分散良好	分散良好	分散良好	分散良好	分散良好	分散良好	エマルジョン化	エマルジョン化	
置換率	反応前の水酸基数 反応後の水酸基数 グリシジルエーテル化率(%)	1.84 0.2 86.1	1.84 0.02 98.5	1.84 0.11 91.8	2.51 0.26 89.6	1.04 0.14 86.6	2.09 0.16 92.8	1.38 0.09 98.3	1.84 0.9 98.3	1.84 0.69 48.5
特性	貯蔵安定性 加水分解性塩素(ppm) 全塩素量(ppm) 軟化点(°C) ブロッキング性	△ 270 688 76 ○	△ 261 574 73 ○	○ 225 458 74 ○	○ 297 472 87 ○	○ 256 623 70 ○	○ 253 603 65 ○	○ 290 697 75 ○	○ 210 409 64 ×	△ 1562 8824 65 ○

【0099】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、反応釜の容積効率がよく、高収量で目的とするエポキシ化合物が得られるとともに、副生塩、アルカリ水酸化物等を水洗により精製する工程で良好な分離性を示し、グリシジルエーテル化率も高いエポキシ化合物を得ることができる。また本発明の方法により得られたエポキシ化合物は加水分解性塩素量、全塩素量が極めて低く、軟化点が高く取り扱い性に優れている。また、本発明においては、得られたエポキシ化合物を熱処理することにより触媒成分が

分解、除去されており貯蔵安定性に優れているものである。

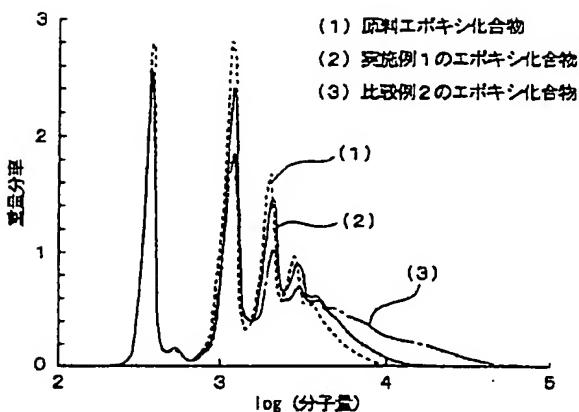
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によるエポキシ化合物と比較例で示したエポキシ化合物の分子量分布曲線を示す。

【符号の説明】

- (1) 原料エポキシ化合物
- (2) 実施例1のエポキシ化合物
- (3) 比較例2のエポキシ化合物

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年10月11日(2000.10.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】本発明に使用される第4級塩基性塩化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド等のテトラアルキルアンモニウムハライド類、あるいは、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムプロマイド等のトリアルキルベンジルアンモニウムハライド、あるいはテトラメチルアンモニウムバイカーボネート、テトラエチルアンモニウムバイカーボネート等のテトラアルキルアンモニウムバイカーボネート類、あるいはテトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラエチルアンモニウムベンゾエート等のテトラアルキルアンモニウムベンゾエート類、あるいはビス(テトラメチルアンモニウム)フタレート等のビス(テトラアルキルアンモニウム)フタレート類の第4級アンモニウム塩、テトラエチルホスホニウムクロライド、ジメチルジシクロヘキシルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルホスホニウムヨーダイド等の第4級ホスホニウムハライド塩、または例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド等のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイ

ド類、またはテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラエチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラブチルホスホニウムハイドロオキサイド等のテトラアルキルホスホニウムハイドロオキサイド類を挙げることができる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。またこれらは固体または液体の状態で使用される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】本発明で得られるエポキシ化合物は、加水分解性塩素の含有量が従来の通常の製造方法に比べて相に低い値を示すものであるが、さらに加水分解性塩素含有量を低くする場合には、得られたエポキシ化合物をベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を添加し、さらに閉環反応を進め、ろ過または水洗し、減圧下に有機溶剤を除去し加水分解性塩素含有量の少ないエポキシ化合物とすることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】【反応釜の容積効率】反応釜の容積効率は、次式より算出した。反応釜の容積効率が高い程容積効率に優れており、容積効率が低い程容積効率が悪いことを示す。原料エポキシ化合物の仕込み量(重量)

(A) エピクロロヒドリンの仕込み量(重量)
 (B) 溶剤の仕込み量(重量) (C) 反応釜の溶仕
 込み量(重量) (D)、得られたエポキシ化合物収量
 (重量) (E)、反応釜の容積効率(%) (F)とした
 とき、 $F(\%) = E \cdot D \cdot 100$ 、 $D = A + B + C$
 である

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】削除
 【手続補正5】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0098
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0098】
 【表1】

項目	実施例			実施例			実施例			実施例			比較例 1 2
	1	2	3	4	5	6	7	1000	1000	1000	1000	1000	
イオウ 化合物(I) 化合物(II) 化合物(III) 化合物(IV)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
エピクロロヒドリン ジメチルスルホキシド	1775	1775	1775	2321	1376	2142	1775	1775	1775	1775	1775	1775	
総仕込量 収量	2775	2775	2775	3321	2376	3142	2775	2775	2775	2775	2775	2775	
反応釜の容積効率(%)	1010	1017	1052	1026	978	1011	1043	1043	976	976	976	976	
水洗時の状態	36	37	38	31	41	32	38	38	26	26	22	22	
反応前の水酸基数 反応後の水酸基数 グリシルエーテル 化率(%)	1.34 0.2 85.1	1.34 0.02 98.5	1.34 0.11 91.8	2.51 0.26 89.6	1.04 0.14 86.5	2.09 0.15 92.8	1.34 0.09 93.3	1.34 0.9 93.3	1.34 0.9 93.3	1.34 0.9 93.3	1.34 0.9 93.3	1.34 0.69 48.5	
貯蔵安定性 持加水分解性塩素(ppm) 全塩素量(ppm) プロッキング性	△ 270 588 76 ○	△ 261 574 73 ○	○ 225 458 74 ○	○ 237 472 87 ○	○ 256 523 70 ○	○ 253 603 75 ○	○ 230 597 75 ○	○ 210 409 64 ○	○ 210 409 64 ○	○ 210 409 64 ○	○ 210 409 64 ○	△ 1562 3324 65 ○	

フロントページの続き

(72) 発明者 前田 保博
神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日
本ユピカ株式会社技術研究所内

(72) 発明者 高柳 尚
神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日
本ユピカ株式会社技術研究所内

(72) 発明者 森野 博満
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵38番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 4C04S AA01 BB01 CC02 CC03 JJ05
UU05 XX02
4J036 AB01 AB02 AB03 AB05 AB11
AD07 AD08 AD11 AD12 BA01
BA02 CA10 CA2S